

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-26407

(P2001-26407A)

(43) 公開日 平成13年1月30日 (2001.1.30)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 1 B 21/082

C 0 1 B 21/082

E 4 G 0 0 1

C 0 4 B 35/599

C 0 4 B 35/58

3 0 2 N

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-198999

(22) 出願日 平成11年7月13日 (1999.7.13)

特許法第30条第1項適用申請有り 1999年 3月25日～
27日 社団法人日本セラミックス協会1999年年会において
文書をもって発表

(71) 出願人 595167889

ファインセラミックス技術研究組合
東京都港区虎ノ門3丁目7番10号

(71) 出願人 592033622

米屋 勝利
神奈川県中郡大磯町石神台2-2-14

(72) 発明者 米屋 勝利

神奈川県中郡大磯町石神台2-2-14

(72) 発明者 目黒 竹司

神奈川県横須賀市浦郷町1-50

(74) 代理人 100087631

弁理士 滝田 清暉 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 α サイアロン粒子

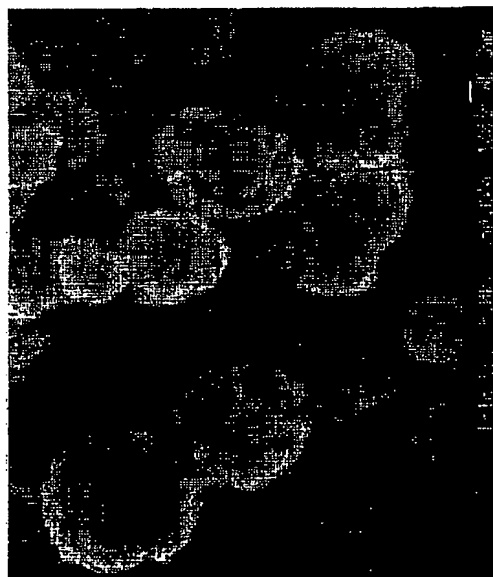
(57) 【要約】

【課題】 この発明は、 α サイアロンを主に含む特殊形態の粒子、特に中空ボール状粒子又はナノ粒子に関する。

【解決手段】 一般式

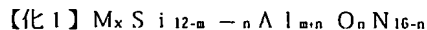
【化1】 $M_x Si_{12-m-n} Al_{m+n} O_n N_{16-n}$

(式中、Mはアルカリ土類金属又は希土類元素を表し、
xは0より大きく2以下であり、 $m = v \times x$ (vはMの電荷を表す。)であり、nは0より大きく(12-m)未満である。)で表される α サイアロンを20重量%以上含み、直径が50～1000nmの中空ボール状粒子又は直径が2～50nmの粒子。特にMがカルシウム又はイットリウムであって、xが0.3～1.4である上記粒子。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式



(式中、Mはアルカリ土類金属又は希土類元素を表し、xは0より大きく2以下であり、 $m = v \times x$ (vはMの電荷を表す。)であり、nは0より大きく(12-m)未満である。)で表される α サイアロンを20重量%以上含み、直径が50~1000nmの中空ボール状粒子。

【請求項2】 一般式



(式中、Mはアルカリ土類金属又は希土類元素を表し、xは0より大きく2以下であり、 $m = v \times x$ (vはMの電荷を表す。)であり、nは0より大きく(12-m)未満である。)で表される α サイアロンを20重量%以上含み、直径が2~50nmの粒子。

【請求項3】 前記Mがカルシウム又はイットリウムであって、xが0.3~1.4である請求項1又は2に記載の粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、 α サイアロンを主に含む特殊形態の粒子、特に中空ボール状粒子又はナノ粒子に関する。

【0002】

【従来の技術】サイアロン(SiAlON)は窒化ケイ素(Si₃N₄)の一部にAlとOが固溶したSi-Al-O-N成分からなる化合物及び固溶体の総称であり、窒化ケイ素関連材料として位置付けられている。このサイアロンは α サイアロンと β サイアロンから成る。 α サイアロンは α -Si₃N₄のSiとNの一部にそれぞれAlとOが置換すると同時に、金属原子(この発明の場合にはアルカリ土類金属又は希土類元素である。)が格子間に侵入した固溶体であり、この侵入型固溶する金属原子の種類や量により様々な性質を示し、しかも β サイアロンや窒化ケイ素に比べて高い硬度を持つ。 β サイアロンは上記金属原子以外の成分は α サイアロンと同じであるが上記金属原子が格子間に侵入せず α サイアロンとは結晶構造が異なる。従来この α サイアロンは、Si₃N₄、AlN及び種々の金属酸化物の混合物を窒素気流中、1400℃以上で加熱したり、酸化物を還元窒化して生成される。最近では有機前駆体からの合成も検討されている。

【0003】M.MitomoらのCeramics International 145 (1988) 43-48には、テトラオルトシリケート、アルミニウムイソプロポキシド、カルシウムエトキシドをブタノールに溶解させ、カーボンブラックを還元剤として用い、窒素流中において1200~1450℃で0~16時間加熱し、次に1550~1600℃で1時間加熱する2段階方法によりCa- α サイアロンを形成させる旨が記載されているが、そこに掲載されている写真によれば、この発明のよ

うな特殊形態は形成されていない。また、J.W.T.van RutenらのJournal of the European Ceramics Society 15(1995) 599-604 には、SiO₂、Al₂O₃、C及びCaSiO₃又はCaOを界面活性剤の存在下で水又はイソプロパノールに分散させ、窒素流中において1350~1650℃で3~65時間加熱することによりCa- α サイアロンを形成させる旨が記載されているが、この発明のような特殊形態は形成されていない。

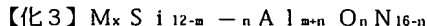
【0004】

【発明が解決しようとする課題】 α サイアロンの製法の中で、還元窒化法は本質的に吸熱反応であることから、生成粒子の形態制御が期待できることがSi₃N₄やAlNの合成などで明らかにされている。しかし、この還元窒化法による α サイアロン粉末の形態制御技術に関しては十分なデータはなく、その法則も明らかにされていない。

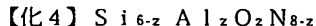
【0005】

【課題を解決するための手段】発明者らは、この α サイアロンの合成に関して、種々検討を行った結果、ある特定の条件下において、これまで全く例を見ない粒子形態をもつ α サイアロンが生成されることを見出した。即ち、本発明の主題は、全く新しいナノ粒子(微粒子)から構成される α サイアロン中空ボール状粒子である。この中空ボール状粒子は、例えば図3~8に示すような、直径50~1000nm、好ましくは直径200~500nmの中空ボール状を呈し、中空ボール状粒子自体は直径2~50nm、好ましくは直径10~30nmのナノ粒子から構成されている。この中空ボール状粒子は容易に解砕されナノ粒子(ナノ粉末)が得られる。また、これらを焼結すれば高強度及び高硬度の焼結中空ボール状粒子又はナノ粒子から成る緻密質サイアロンが得られる。

【0006】本発明の α サイアロンは、一般式

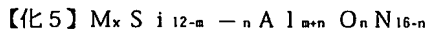


(式中、Mはアルカリ土類金属、好ましくはCa、Ba若しくはSr、より好ましくはCa、又は希土類元素、好ましくはY、Dy若しくはYb、より好ましくはYを表し、xは0より大きく2以下であり、 $m = v \times x$ (vはMの電荷を表す。)であり、nは0より大きく(12-m)未満である。)で表される。一方 β サイアロンは一般式



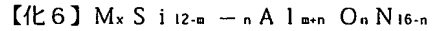
(式中、zは0より大きく4.2以下である。)で表される。

【0007】即ち、この発明の主題は一般式



(式中、Mはアルカリ土類金属又は希土類元素を表し、xは0より大きく2以下であり、 $m = v \times x$ (vはMの電荷を表す。)であり、nは0より大きく(12-m)未満である。)で表される α サイアロンを20重量%以上含み、直径が50~1000nm、好ましくは200~500nmの中空

のボール状粒子である。この発明の別の主題は一般式



(式中、Mはアルカリ土類金属又は希土類元素を表し、 x は0より大きく2以下であり、 $m = v \times x$ (v はMの電荷を表す。)であり、 n は0より大きく(12- m)未満である。)で表される α サイアロンを20重量%以上含み、直径が2~50nm、好ましくは10~30nmの粒子(ナノ粒子)である。特に前記Mがカルシウム又はイットリウムであって、 x が0.3~1.4、好ましくは0.4~1.2、より好ましくは0.8~1.2である上記粒子である。更に、上記粒子中の α サイアロンの含有量は好ましくは70重量%以上、より好ましくは85重量%以上、最も好ましくは100重量%である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明においては、基本組成として Al_2O_3 (焼成の過程で Al_2O_3 に変化する硝酸塩や硫酸塩などを含む。)、 CaO (焼成の過程で CaO に変化する炭酸塩や硝酸塩などを含む。)、 SiO_2 (焼成の過程で SiO_2 に変化する炭酸塩や硝酸塩などを含む。)、及び炭素(炭化水素などの炭素を含む化合物でもよい。)を α サイアロンを生成し得る所定量の割合(炭素量は量論比よりは3~15%程度多く使用するのが好ましい。)で採取し、この混合系を乳鉢やボールミルなどの通常の湿式混合法で混合する。この混合パッチをカーボンボートに入れて電気炉に挿入し、窒素気流中で例えば1400~1600℃、30分~5時間の還元窒化反応(以下、焼成という。)を行う。電気炉の昇温について特に制限はないが、1時間程度の短時間昇温でも所定の反応を起こさせることができる。こうした条件は、炉構造、大きさ、チャージする量にも関係する。反応を終了した粉末は残留炭素を含んでいるので、これを除去するために空気中で700℃前後で加熱処理しこれを除去する。以上のような工程を経てナノ粒子又は α サイアロン中空ボール状粒子を作製することができるが、これを適切に得るためには次に示すような配慮が好ましい。

【0009】原料について、Al源としては Al_2O_3 などの酸化物があり、焼成過程で酸化物になるものも含まれる。結晶構造に特に制限はないが、好ましくは γ 、 θ 、 δ - Al_2O_3 などである。 Al_2O_3 の粒径は重要な因子であり、具体的には、粒径は平均0.6 μm 以下、好ましくは0.3 μm 以下である。Caなどの金属源としては、Caなどのアルカリ土類金属やYなどの希土類金属化合物があり、焼成中に酸化物に変化するものであればよい(炭酸塩、硝酸塩など)。Si源としては SiO_2 などの酸化物があり、焼成過程で酸化物になるものも含まれ、主として微細な非晶質シリカ粉末が好ましく、粒径は0.5 μm 以下が好ましい。C源としては、微細なランプブラックなどがあり、特に微細粉末であればよく、粒径は0.5 μm 以下、好ましくは0.2 μm 以下である。一般式 C_xH_y で表されるハイドロカーボンあるいはこれに類した有機化合物を用いると反

応は加速される。本発明の焼成過程は、窒素を含む非酸化性雰囲気気流中で行う。この雰囲気は典型的には窒素ガス、アンモニアガス、 $N_2 + H_2$ 混合ガスなどである。

【0010】また、任意に、このように生成した粉末を窒素中1300~1800℃、好ましくは1300~1650℃、より好ましくは1400~1550℃で焼結してもよい。この焼結は残留炭素を含む生成粉末を脱炭する前又は後に行ってもよいが、前に行うことが好ましい。また、昇温や反応時間等の焼結条件は炉構造、採取量、焼成温度によって適当に選択する。雰囲気は気流中とするか、高压ガスでもよい。

【0011】粒径については種々の測定法があるが、本発明においては電界放出形走査顕微鏡(FESEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて100~200個の粒子を直接観察して粒径とした。その結果のいくつかを図3~8に示す。これらからも解るように、本発明の粒子は必ずしも独立した粒子である必要はなく、いくつかの粒子が融着した塊の形態を示してもよい。また α サイアロン中空ボール状粒子自体は、ナノ粒子により形成されており、完全な球を形成しているものであってもよいし、一以上の穴があいた不完全な球形であってもよい。

【0012】生成した粒子の組成は、途中段階では中間生成物として Si_2N_2O を含むが、加熱後(例えば、120分後)には α サイアロン、 β サイアロン、 AlN のみを含み、更に条件によっては α サイアロンの割合が増加する。これらの量はCuK α 線を用いたX線回折法により定量することができる。この明細書においては、 α サイアロンの含量について、 α サイアロンの(102)面(ピーク位置 $2\theta = 34.0^\circ$)及び(210)面(ピーク位置 $2\theta = 34.9^\circ$)の積分強度から算出した。ただし、これらの値はJCPDSカード33-261 $Ca_{0.8}Si_{9.2}Al_{2.8}O_{1.2}N_{4.8}$ のもので、一般式における x (あるいは m, n)の値によって格子定数が若干異なるので、ピークの位置がすこしシフトすると考えられる。 β サイアロンの含量については、 β サイアロンの(101)面(ピーク位置 $2\theta = 33.4^\circ$)及び(210)面(ピーク位置 $2\theta = 36.1^\circ$)の積分強度から算出する。ただし、これらの値はJCPDSカード33-1160 β - Si_3N_4 のもので、 β サイアロンとは Al と N が固溶していない分格子定数が若干異なるので、ピークの位置がすこしシフトすると考えられる。 AlN については(101)面(ピーク位置 $2\theta = 37.9^\circ$)のピーク高さにより強度の測定を行った。ただし、この値はJCPDSカード25-1133 AlN のものである。

【0013】

【実施例】実施例1

出発原料として SiO_2 (株式会社トクヤマ製、Q-S-102レオロシル)、 Al_2O_3 (住友化学工業株式会社製、AKP-50)、 $CaCO_3$ (純正化学株式会社製)、C(三菱化成株式会社製、カーボンブラック650B)の各粉末を用い、これらの混合比は、Ca- α -サイアロンのm

$= 2x$ 及び $n = x$ の場合の一般式

【化7】 $\text{Ca}_x \text{Si}_{12-3x} \text{Al}_{3x} \text{O}_x \text{N}_{16-x}$

での x 値を0.8、またカーボン / ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$) のモル比を2.4として調合した。これら粉末をめのう乳鉢を用いてエタノール中で湿式混合し、乾燥、強制通篩を行い合成用粉末とした。これをカーボン治具上に敷き、電気炉中に挿入して、0.5リットル/分の窒素気流中、1300~1500℃、0~120分の条件で窒化反応を行った（ここで、0分とは所定温度に到達後直ちに反応を止めることを意味する。以下同様。）。さらに、反応後の粉末は空气中700℃で120分間加熱を行い、残留カーボンを酸化除去した。

【0014】図1には、所定温度での保持時間30分における反応温度に対する構成相のX線回折強度変化を示す。この図から、還元窒化過程では、1300℃以上で SiO_2 が減少すると共に Si_3N_4 が生成し Al_2O_3 の還元窒化はこれより若干遅れて1350℃で開始される、その後1450℃になると Si_3N_4 の量が減少し、時間の経過とともに AlN の量も減少する。それに伴って α 及び β サイアロン、特に α サイアロンの増加が顕著に認められる。このことは、 α サイアロンの生成において Si_3N_4 と AlN が何らかの形で関与していることを示唆するものである。X線回折での評価の結果、1400℃以上の温度で生成率85%以上の $\text{Ca}-\alpha$ サイアロンが生成されており、1500℃以上では生成物のほとんどが $\text{Ca}-\alpha$ サイアロンであることが確認された。

【0015】合成された粉末をSEMで観察したところ、反応の中期から200~500nmの球状粒子が観察され、最終的にはほとんどが球状粒子からなることが観察された（図3~8）。これらの構造をFESEM、TEM及びEDSでさらに詳細に解析したところ、球状粒子は中空状を呈しており、その粒子はさらに微細な2~50nmの微粒子から成り立っていることが確認された。EDSの解析結果からこの中空状ボールは Si 、 Al 、 Ca 、 O 及び N から構成されていることも判明した。先に述べたX線回折の結果と併せることによって、 $\text{Ca}-\alpha$ サイアロンであることが確認された。 Al_2O_3 に Ca 化合物を添加した系の還元窒化による AlN の合成研究によれば、窒化反応の進展に伴って球状の AlN 粒子が生成することが報告されている（J. Ceram. Soc. Japan, 102, 670-674, (1994)）。このことから、この発明の反応系では初期段階において生成した AlN 粒子が、その形状を残しながら最初に生成した Si_3N_4 及び残留している CaO 又は Ca アルミネートと反応してナノサイズの $\text{Ca}-\alpha$ サイアロン粒子（ナノ粒子）を生成したものと考えられる。

【0016】実施例2

$\text{Ca}-\alpha$ サイアロンの $m = 2x$ 及び $n = x$ の場合の一般式

【化8】 $\text{Ca}_x \text{Si}_{12-3x} \text{Al}_{3x} \text{O}_x \text{N}_{16-x}$

において、焼成温度1450℃にて x の値を0.3から1.4で変化させたほかは、実施例1と同様の操作を行った。得られた粉末に対して、XRDにより構成相の同定及び反応率の解析を行い、SEMによる微構造観察を行った。 $x = 0.3 \sim 1.4$ で得られたすべての粉末において、 $\text{Ca}-\alpha$ サイアロン (α)、 β -サイアロン (β) 及び AlN が同定された。このXRDピークから算出した α の含有率 ($\alpha / (\alpha + \beta)$) の値と x との関係を図2に示す。 x が0.3~1.4の全範囲で図3~8に示すようなナノ粒子及びそれで構成される中空ボール状粒子が観察され、この範囲で α 含有率は20重量%以上である。 x が0.4~1.2の範囲では α 含有率は70重量%以上であり、 x が0.8~1.2の範囲では α 含有率は80重量%以上である。 $x = 1.0$ において合成した粉末の α 含有率が最も高く、その値は約85重量%に達した。

【0017】また、 $x = 1.0$ の試料について、焼成温度1450℃にて焼成時間を0~120分の間で変化させて合成した粉末を比較した結果、30分までの焼成試料のXRDは大きく変化した。30分以上焼成した試料のXRDパターンにはほとんど変化が見られなかった。したがって、1450℃におけるサイアロンの生成反応は30分でほぼ飽和に達するものと考えられる。さらに、SEM観察の結果、球状粒子の生成が認められたが、焼成時間120分に限っては、粒子の柱状化が進むことが顕著に確認された。以上のことから、比較的低温においても、還元窒化法による $\text{Ca}-\alpha$ サイアロン粉末の合成が可能であることが判明した。

【0018】実施例3

出発原料として SiO_2 (株式会社トクヤマ製、Q S-102レオロシール)、 Al_2O_3 (住友化学工業株式会社製、AKP-50)、 Y_2O_3 (信越化学工業株式会社製、RU)、C (三菱化成株式会社製、カーボンブラック650B) の各粉末を用い、これらの混合比は $\text{Y}-\alpha$ サイアロンの $m = 3x$ 及び $n = 1.5x$ の場合の一般式

【化9】 $\text{Y}_x \text{Si}_{12-4.5x} \text{Al}_{4.5x} \text{O}_{1.5x} \text{N}_{16-1.5x}$

での x 値を0.7、またカーボン / ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$) のモル比を2.4として調合した。これらの粉末をメノウ乳鉢を用いてエタノール中で湿式混合し、乾燥後48メッシュの篩を強制通篩して合成用調合とした。

【0019】これをカーボン容器に入れ、電気炉に挿入して、0.5リットル/分の窒素気流中、1450℃、0~3時間の条件で窒化反応を行った。さらに反応後の粉末は、空气中700℃で3時間の脱炭処理を行い残留カーボンを酸化除去した。得られた粉末をX線回折で評価した結果、1400℃以上の温度で生成率80%以上の $\text{Y}-\alpha$ サイアロンが生成しており、1500℃以上では生成物のほとんどが $\text{Y}-\alpha$ サイアロンであることが確認された。この場合も、合成された粉末をSEMで観察したところ、反応の中期から200~400nmの球状粒子が観察され、最終的にはほとんどが球状粒子からなることが観察された。FESEM、TEM及びEDSでさ

らに詳細に解析したところ、球状粒子は中空ボール状を呈しており、その粒子はさらに微細な20nm前後のナノ粒子から成り立っていることが確認された。EDSの解析結果からこの中空ボール状粒子はSi、Al、Y、O、Nから構成されることも判明した。

【0020】

【発明の効果】この発明において、生成した粗粒子を解砕して焼結すれば焼結ナノ粒子が得られる。また、解砕せずに焼結すれば焼結中空ボール状粒子が得られる。これらは高強度及び高硬度であるため、高温高耐食性多孔体、耐摩擦・摩耗材料、耐食材料及び耐熱材料、更に環境・エネルギー関連材料として用いることができる。特に中空ボール状粒子については高温（1000～1500℃程度）で使用されるナノレベルのフィルターや触媒担体として用いることができる。

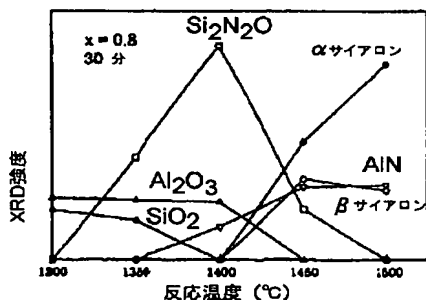
【図面の簡単な説明】

【図1】反応温度に対する本発明の粒子の成分をX線回折強度で表した図である。

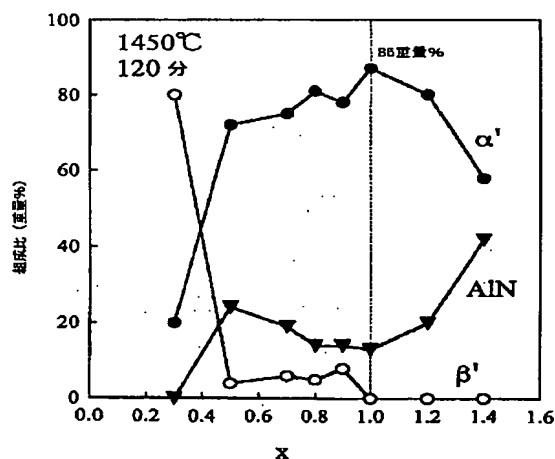
【図2】1450℃120分間の加熱条件における、x値に対する本発明の粒子の成分を、X線回折強度から算出した割合で表した図である。

【図3】実施例1の1450℃120分間の加熱条件で生成したCa- α サイアロン粒子の粒子のTEM（透過電子顕微鏡）写真である。200kV分析電子顕微鏡（日本電子株式会社製JEM-2000FXII）を用い、加速電圧200kV、倍率20000倍、明視野像で観察を行った。直径が50～1000nm、特に200～500nmの中空ボール状粒子が観察される。

【図1】



【図2】



【図4】図3と同じ粒子のFESEM（電界放射走査電子顕微鏡）写真である。電界放射走査電子顕微鏡（日本電子株式会社製JSM-6340F）を用い、加速電圧5kV、ワーキングディスタンス3mm、倍率50000倍、二次電子像で観察を行った。直径が2～50nm、特に10～30nmのナノ粒子が観察され、それらによって構成される直径が50～1000nm特に200～500nmの中空ボール状粒子が観察される。

【図5】図4と同様のFESEM（電界放射走査電子顕微鏡）写真である。但し、倍率は50000倍である。直径が約20～50nmのナノ粒子で構成された、直径が約70～250nmの穴を有する直径が約600～900nmの中空ボール状粒子が数個融着した状態が観察される。

【図6】図4と同様のFESEM（電界放射走査電子顕微鏡）写真である。但し、倍率は50000倍である。直径が約20～50nmのナノ粒子で構成された、直径が約30～200nmの穴を有する直径が約280～670nmの中空ボール状粒子が数個融着した状態が観察される。

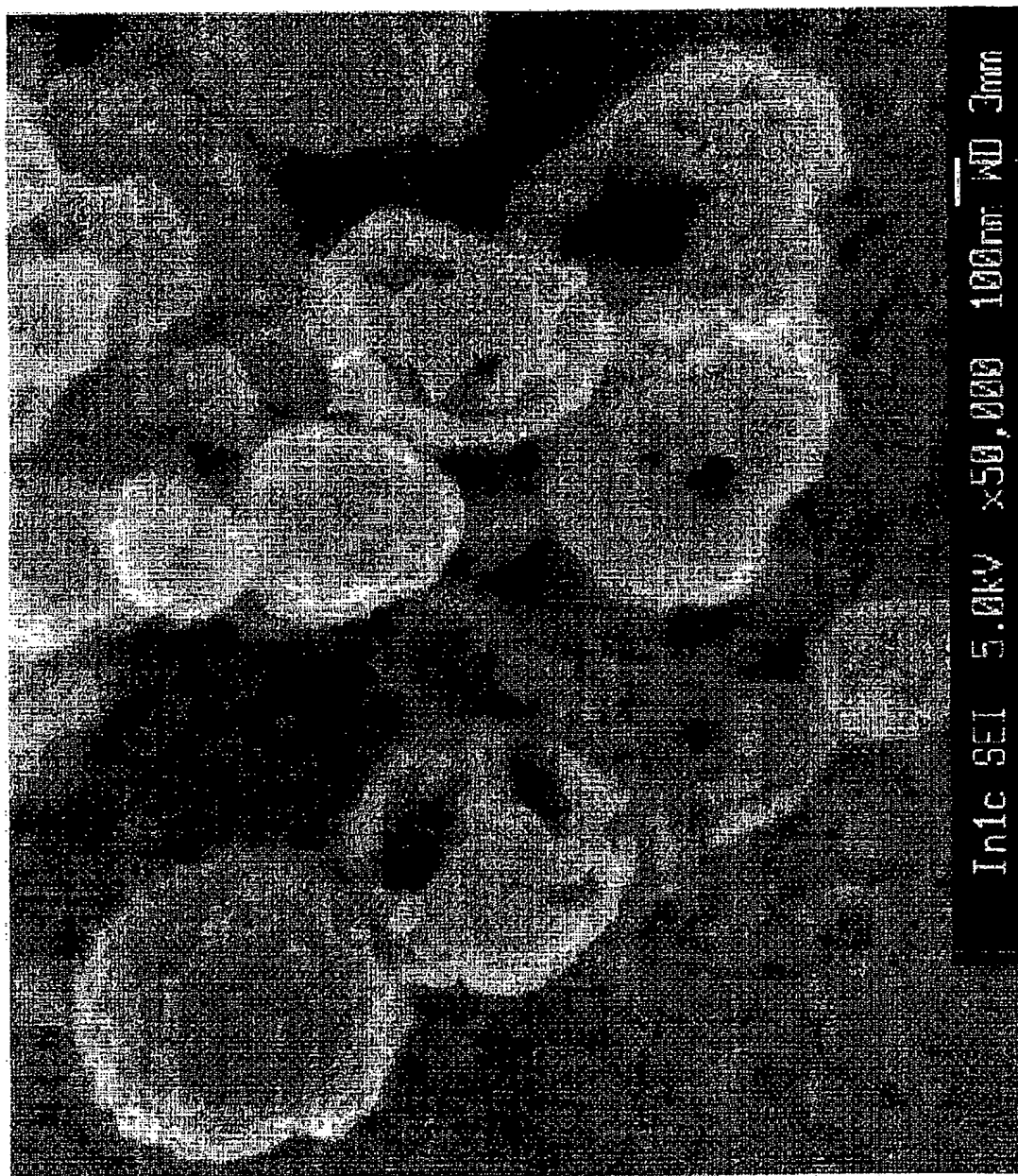
【図7】図4と同様のFESEM（電界放射走査電子顕微鏡）写真である。但し、倍率は100000倍である。直径が約50nmのナノ粒子で構成された、約150×300nmの穴を有する直径が約700nmの中空ボール状粒子が観察される。

【図8】図4と同様のFESEM（電界放射走査電子顕微鏡）写真である。但し、倍率は100000倍である。直径が約50～90nmのナノ粒子で構成された、直径が約150nmの穴を有する直径が約600nmの中空ボール状粒子が観察される。

【図3】



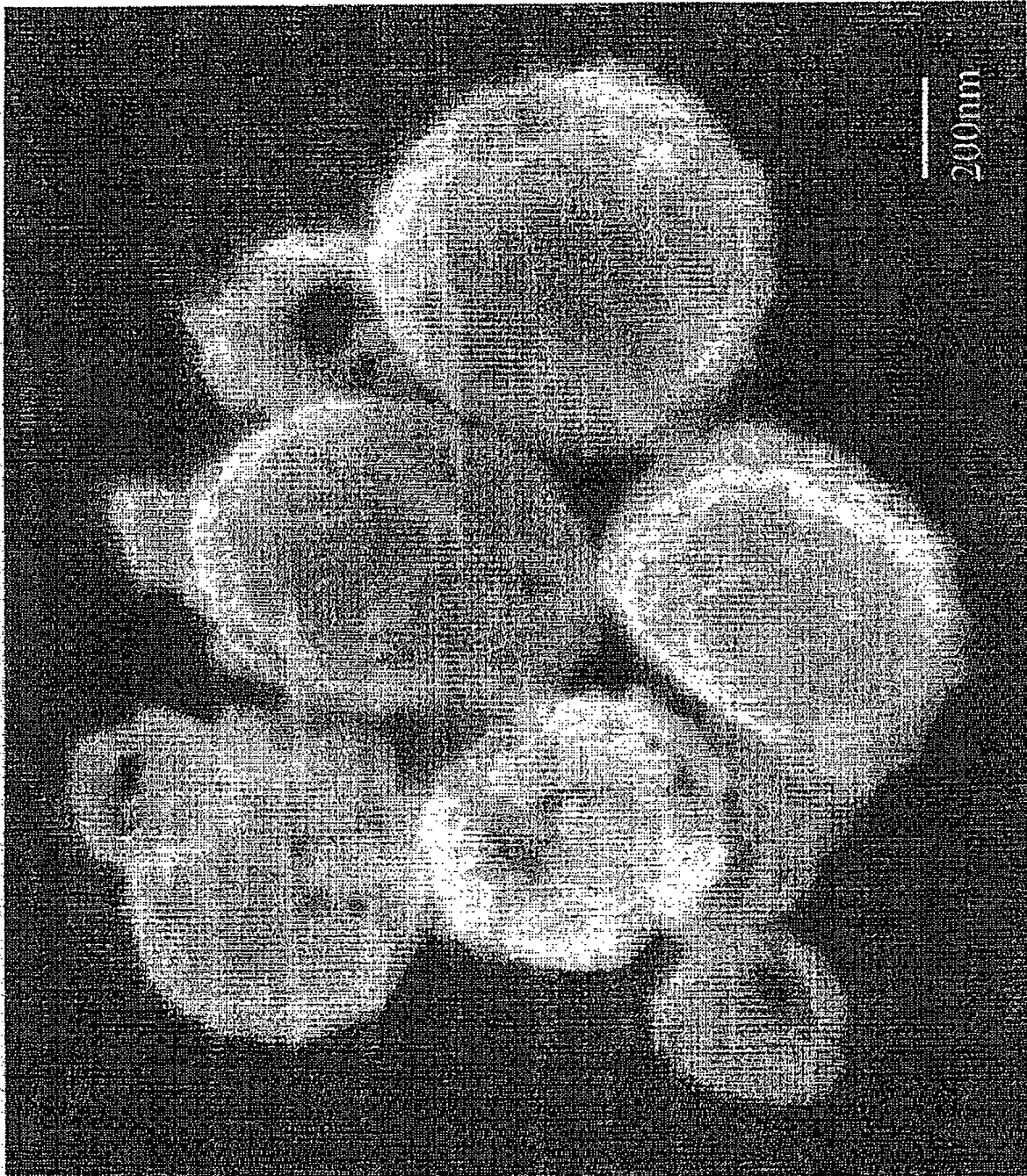
【図4】



【図5】



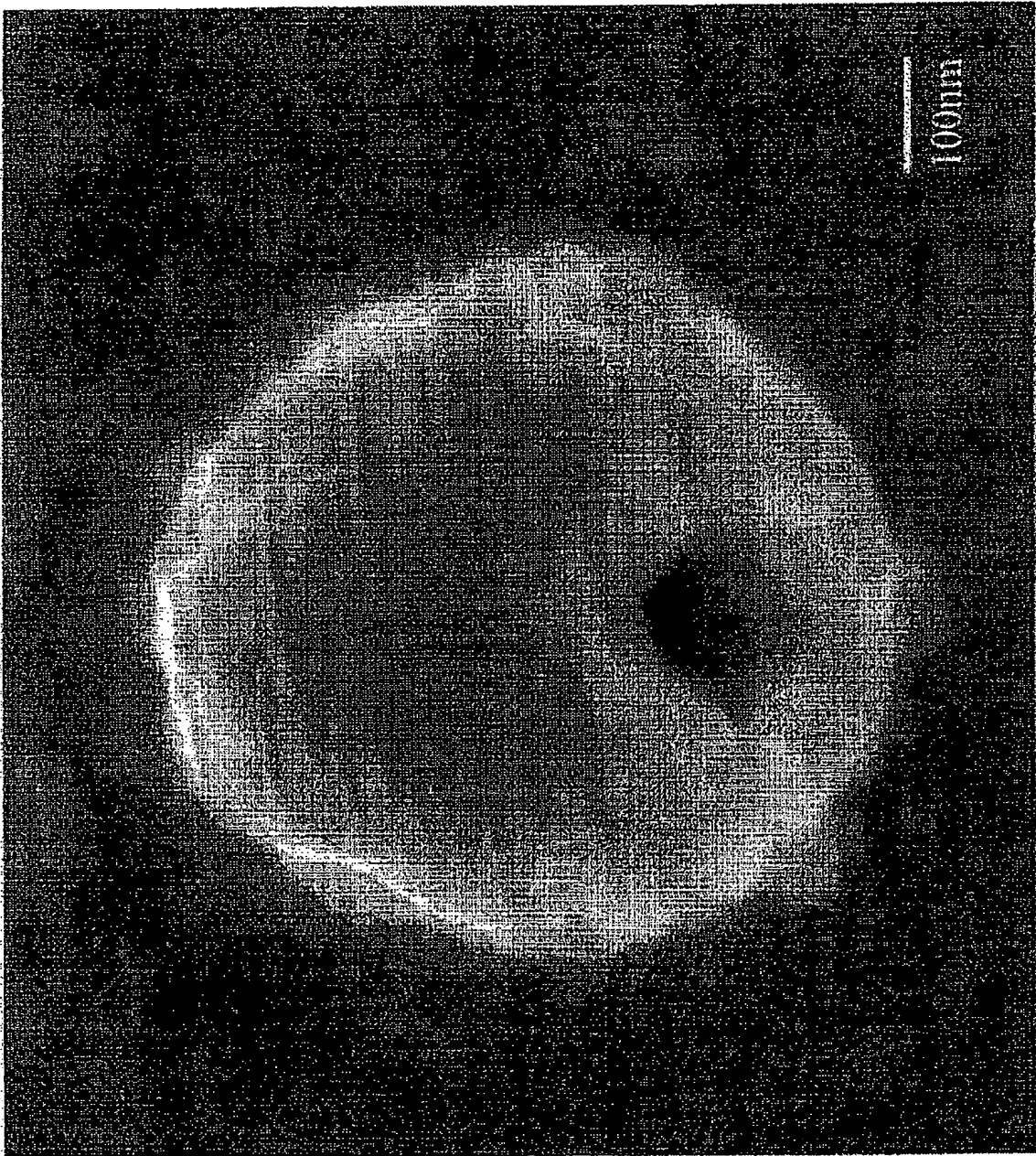
【図6】



【図7】



【図8】



【手続補正書】

【提出日】平成12年4月24日（2000. 4. 24）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式

【化1】 $M_x Si_{12-m-n} Al_{m+n} O_n N_{16-n}$

（式中、Mはアルカリ土類金属又は希土類元素を表し、xは0より大きく2以下であり、 $m = v \times x$ （vはMの電荷を表す。）であり、nは0より大きく（12-m）未満である。）で表される α サイアロンを20重量%以上含み、直径が50～1000nmの中空ボール状粒子。

【請求項2】 前記Mがカルシウム又はイットリウムであって、xが0.3～1.4である請求項1に記載の粒子。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】即ち、この発明の主題は一般式

【化5】 $M_x Si_{12-m-n} Al_{m+n} O_n N_{16-n}$

（式中、Mはアルカリ土類金属又は希土類元素を表し、xは0より大きく2以下であり、 $m = v \times x$ （vはMの電荷を表す。）であり、nは0より大きく（12-m）未満である。）で表される α サイアロンを20重量%以上含み、直径が50～1000nm、好ましくは200～500nmの中空のボール状粒子である。特に前記Mがカルシウム又はイットリウムであって、xが0.3～1.4、好ましくは0.4～1.2、より好ましくは0.8～1.2である上記粒子である。更に、上記粒子中の α サイアロンの含有量は好ましくは70重量%以上、より好ましくは85重量%以上、最も好ましくは100重量%である。

フロントページの続き

(72)発明者 多々見 純一

神奈川県横浜市鶴見区潮田町1-11-1-402

(72)発明者 張 駒

神奈川県横浜市南区大岡2-31-2国際交流会館205

(72)発明者 イービン・チェン

オーストラリア国ビクトリア州メルボルン、クレイトン、ウエリントン・ロード

(72)発明者 柘植 章彦

神奈川県横浜市旭区若葉台2-12-401

Fターム(参考) 4G001 BA03 BA04 BA09 BA60 BA81
BB07 BB09 BB36 BB52 BC03
BC46 BC49 BE02 BE11 BE22
BE31

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.